

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74785 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 231/20,
A01N 43/56

Bad Soden (DE). BIERINGER, Hermann [DE/DE];
Eichenweg 26, 65817 Eppstein (DE). THÜR WÄCHTER,
Felix [DE/DE]; Kaiser-Friedrich-Promenade 21, 61348
Bad Homburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03070

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2001 (17.03.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,
DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA,
US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 16 116.2 31. März 2000 (31.03.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHMITT, Monika
[DE/DE]; Bottenhorner Weg 9, 60489 Frankfurt (DE).
VAN ALMSICK, Andreas [DE/DE]; Roskopfweg
9, 61440 Oberursel (DE). PREUSS, Rainer [DE/DE];
Jeckelsgraben 1a, 65510 Idstein (DE). WILLMS, Lothar
[DE/DE]; Königsteiner Strasse 50, 65719 Hofheim (DE).
AULER, Thomas [DE/DE]; Bonner Strasse 15, 65812

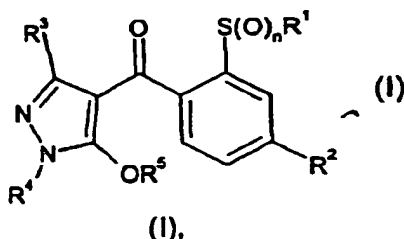
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BENZOYLPIRAZOLS AND THEIR USE AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: BENZOYLPIRAZOLE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE



(57) Abstract: The invention relates to benzoylpyrazols of general formula (I) and to their use as herbicides. In general formula (I), R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ represent different radicals and n represents 0 to 2.

(57) Zusammenfassung: Es werden Benzoylpyrazole der allgemeinen Formel (I) und ihre Verwendung als Herbizide beschrieben. In dieser allgemeinen Formel (I) stehen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ für verschiedene Reste und n für 0 bis 2.

WO 01/74785 A1

Beschreibung

Benzoylpyrazole und ihre Verwendung als Herbizide

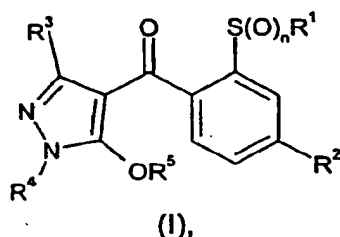
Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide, insbesondere das der Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, daß bestimmte Benzoylpyrazole herbizide Eigenschaften besitzen. So sind in der deutschen Offenlegungsschrift DOS 25 13 750 solche 1-Alkyl-4-benzoyl-5-hydroxypyrazole und 1-Alkyl-4-benzoyl-5-thiopyrazole beschrieben, die am Phenylring vorzugsweise durch einen oder zwei Reste substituiert sind. Neben Wasserstoff werden als bevorzugte Reste in 2-Position Brom, Chlor, Jod, Methyl und Nitro, in 3-Position Methoxy, in 4-Position Chlor, Methoxy, Methylsulfonyl und Nitro sowie in 5-Position Methyl genannt. Die Hydroxy- beziehungsweise Thiogruppe der dort beschriebenen Verbindungen ist gegebenenfalls durch verschiedene Reste, wie Acylreste, substituiert. In J5 5033-45 werden weitere 5-Hydroxypyrazole und 5-Thiopyrazole erwähnt, in denen die Hydroxy- beziehungsweise Thiogruppe grundsätzlich durch unterschiedliche Reste substituiert ist. US 4,643,757 offenbart 1-Methyl-4-benzoylpyrazole als Herbizide, die vorzugsweise in 2-Position des Phenylrings Halogen, Nitro oder Sulfonylmethyl, in 3-Position Wasserstoff, Halogen oder Methyl und in 4-Position Halogen oder Sulfonylmethyl tragen. In EP-A 0 203 428 werden 1-Alkyl-4-benzoylpyrazole als Herbizide offenbart, die vorzugsweise in 2-Position des Phenylrings Halogen oder Methyl, in 3-Position Wasserstoff oder Methyl und in 4-Position Halogen oder Sulfonylmethyl tragen.

Die aus diesen Schriften bekannten Verbindungen zeigen jedoch häufig eine nicht ausreichende herbizide Wirksamkeit und/oder nicht ausreichende Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von herbizid wirksamen Verbindungen mit – gegenüber den aus dem

Stand der Technik bekannten Verbindungen – verbesserten herbiziden Eigenschaften sowie verbesserter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte 4-Benzoylpyrazole, die durch ausgewählte Reste an speziellen Positionen substituiert sind, als Herbizide besonders gut geeignet sind. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze



worin

R¹ Methyl oder Ethyl;

R² Trifluormethyl;

R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

R⁴ Methyl, Ethyl oder n-Propyl;

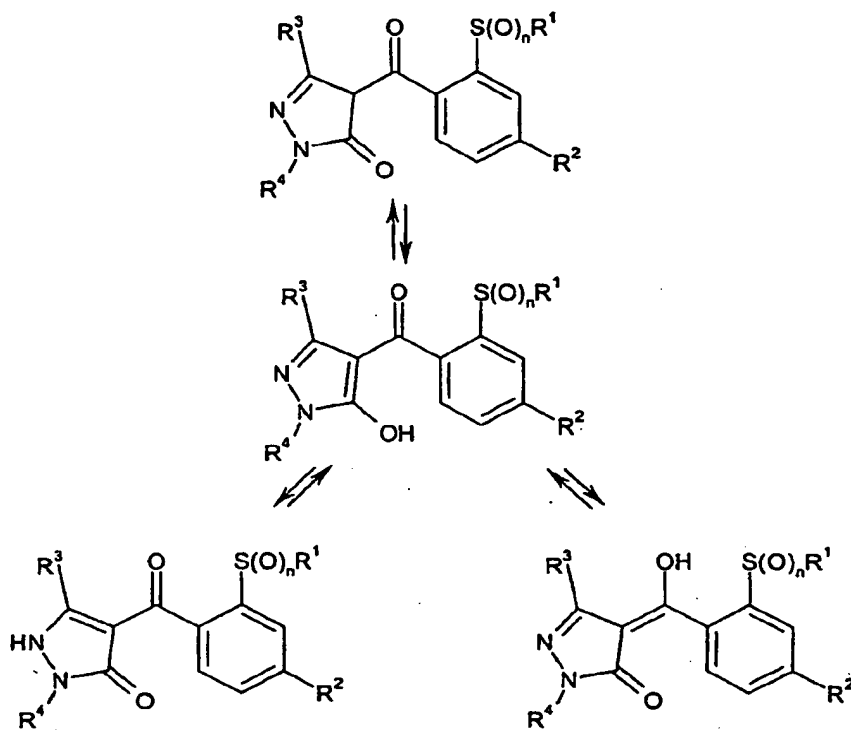
R⁵ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkylcarbonylmethyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl,

Phenylsulfonyl, Benzyl, Benzoylmethyl, durch Halogen ein- oder mehrfach substituiertes (C₁-C₃)-Alkylsulfonyl, durch Methyl oder Halogen einfach substituiertes Phenylsulfonyl, durch Halogen, Nitro oder Methoxy substituiertes Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Methyl oder Methoxy ein- oder mehrfach substituiertes Benzoylmethyl und

n 0, 1, oder 2 bedeuten.

Für den Fall, daß R⁵ Wasserstoff bedeutet, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen, wie Lösungsmittel und pH-Wert, in unterschiedlichen tautomeren Strukturen auftreten:

3



Je nach Art der Substituenten enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein acides Proton, das durch Umsetzung mit einer Base entfernt werden kann. Als Basen eignen sich beispielsweise Hydride, Hydroxide und Carbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Ammoniak und organische Amine wie Triethylamin und Pyridin. Solche Salze sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können Alkylreste mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl. Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Tosyl steht für 4-Methylphenylsulfonyl.

Ist eine Gruppe mehrfach durch Reste substituiert, so ist darunter zu verstehen, daß diese Gruppe durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene der genannten Reste substituiert ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethoden, beispielsweise durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel (I) umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin n für 2 steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R¹ Methyl und

R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R⁴ Methyl oder Ethyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R⁵ Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 4-Methylphenylsulfonyl, Benzyl, Benzoylmethyl, Nitrobenzoylmethyl oder 4-Fluorbenzoylmethyl bedeutet.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R⁵ Wasserstoff bedeutet.

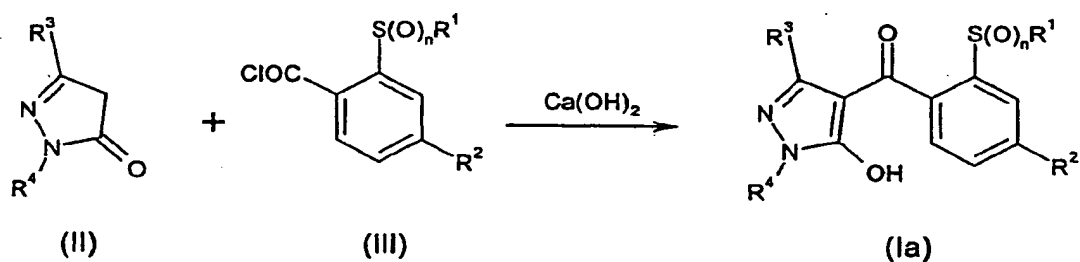
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R³ Methyl bedeutet.

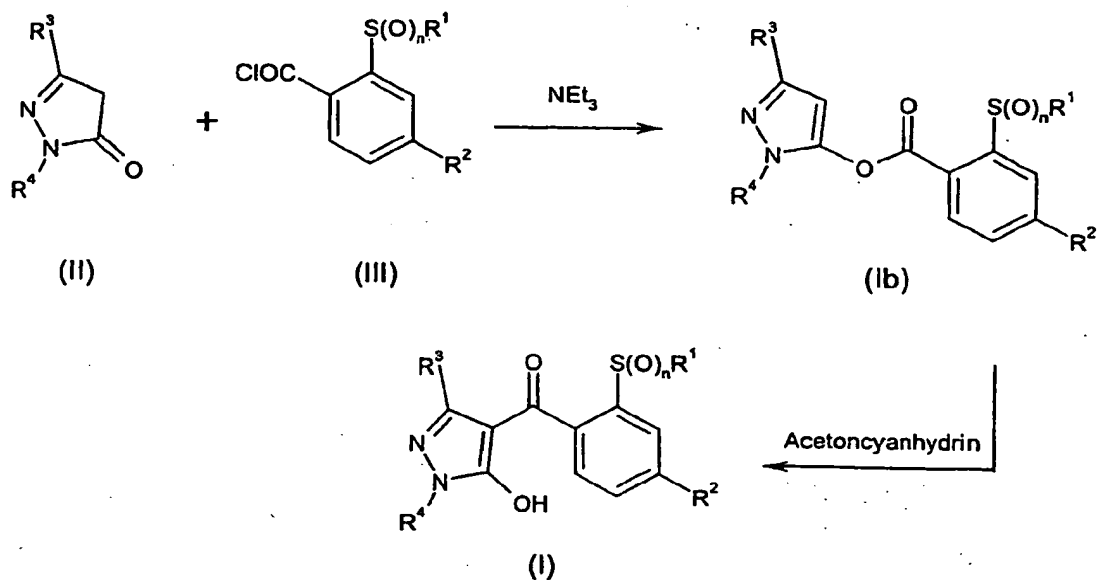
In allen nachfolgend genannten Formeln haben die Substituenten und Symbole, sofern nicht anders definiert, dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) beschrieben.

Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^5 für Wasserstoff steht, können z.B. nach dem in Schema 1 angegebenen und aus DOS 25 13 750 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoessäurehalogenids mit einem Pyrazolon oder gemäß dem in Schema 2 angegebenen und beispielsweise aus EP-A 0 186 117 bekannten Verfahren durch basenkatalysierte Umsetzung eines Benzoessäurehalogenids mit einem Pyrazolon und anschließender Umlagerung hergestellt werden.

Schema 1

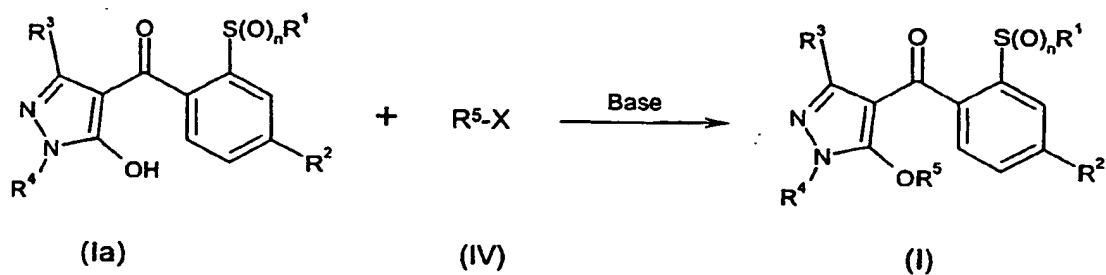


Schema 2



Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^5 eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat, werden gemäß Schema 3 zweckmäßigerweise aus den nach Schema 1 oder 2 erhältlichen Verbindungen durch basenkatalysierte Reaktion mit einem geeigneten Acylierungsmittel R^5-X , worin X für eine Abgangsgruppe wie Halogen steht, hergestellt. Solche Methoden sind beispielsweise aus DOS 25 13 750 bekannt.

Schema 3



Die in obigen Schemata verwendeten Ausgangsverbindungen sind entweder käuflich oder nach an sich bekannten Methoden herstellbar. So können die Pyrazolone der Formel (II) beispielsweise nach den in EP-A 0 240 001 und J. Prakt. Chem. 315, 382, (1973) beschriebenen Methoden und die Benzoylchloride der Formel (III) nach den in EP-A 0 527 036 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es in der Regel unerheblich, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt. Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Sida, Matricaria und Abutilon auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern. Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und

die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirkung gegen *Apera spica venti*, *Chenopodium album*, *Lamium purpureum*, *Polygonum convulvulus*, *Stellaria media*, *Veronica hederifolia*, *Veronica persica*, *Viola tricolor* sowie gegen Arten von *Amaranthus*, *Galium* und *Kochia*.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Insbesondere weisen sie eine ausgezeichnete Verträglichkeit in Getreide, wie Weizen, Gerste und Mais, insbesondere Weizen, auf. Diese Verbindungen eignen sich daher sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

Aufgrund ihrer herbiziden Eigenschaften können diese Verbindungen auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die Verbindungen der Formel (I) als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (z.B. EP-A 0 242 236, EP-A 0 242 246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,
- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A 0 142 924, EP-A 0 193 259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant

Science" 1 (1996) 423-431). Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann z.B. erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressions-effektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierten Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen. So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Über-expression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schäd-pflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen. Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide zur Bekämpfung von Schäd-pflanzen in transgenen Kulturpflanzen.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Ein weiterer Gegenstand der

Erfindung sind deshalb auch herbizide Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten. Die Verbindungen der Formel (I) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen z.B. in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Stäubemittel (DP), Kapselsuspensionen (CS), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykoether-

sulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, ligninsulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen fein gemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, DMF, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen dieser Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können z.B. verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäure-polyglykolester, Alkylaryl-polyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylen-sorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde. Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührem, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoff-

konzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden. Wasserdispersierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57. Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispersierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispersierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, chlormesulon (ICI-A0051);

chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon;
chlorimuron ethyl; chlomitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham;
chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim;
clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone;
clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate;
cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen
Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron;
2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil;
dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diethatyl; difenoxuron;
difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid
(SAN-582H); dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine;
dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC;
eglinazine-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-
carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl;
ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-
fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen
und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop;
fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl
und fenoxaprop-ethyl; fenoxydim; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop
und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl;
fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester,
S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen;
fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypyr;
flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosafen;
halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319); haloxyfop und dessen
Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone; imazapyr;
imazamethabenz-methyl; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; ioxynil;
imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin;
isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron;
MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; metham;
methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone; methyl dymron; metabenzuron,
methobenzuron; metobromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron;

metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monolinuron; monuron; monocarbamide dihydrogensulfate; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzoyloxypyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyraclorphen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyriothibac (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinofof und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renriduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; sebumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thiobencarb; thifensulfuron-methyl; tiocarbamil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vemolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha, insbesondere zwischen 0,005 und 250 g/ha.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A. Chemische Beispiele

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen 2-Methylsulfinyl-4-trifluormethylbenzoesäure, 2-Methylsulfinyl-4-trifluormethylbenzoesäure und 2-Methylsulfonyl-4-trifluormethylbenzoesäure erfolgte gemäß EP-A 0 527 036, die Herstellung von 5-Hydroxypyrazolen erfolgte gemäß EP-A 0 240 001 oder sind käuflich erhältlich.

1. Herstellung von 4-(4-Trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-ethyl-3-methylpyrazol

Schritt 1: 1-Ethyl-3-methyl-5-pyrazolyl-4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoat
2.1 g (7.8 mmol) 2-Methylsulfonyl-4-trifluormethylbenzoesäure wurden in 90 ml CH_2Cl_2 gelöst. 2 Tropfen DMF und 2.98 (2.4 mmol) $(\text{COCl})_2$ wurden hinzugefügt und 4 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde eingeeengt, und der Rückstand in 300 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei 0 °C mit 1.46g (9 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-5-hydroxypyrazol und 4.45 ml NEt_3 versetzt. Man ließ 4 h bei Raumtemperatur nachrühren. Danach wurde eingeeengt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Essigester:Hexan = 3:2). Man erhielt 1-Ethyl-3-methyl-5-pyrazolyl-4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoat als Feststoff.

Ausbeute: 2.7 g (95 % der Theorie)

R_f (Essigester): 0.75

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 1.42 (t, 3H), 2.25 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 4.05 (q, 2H), 6.08 (s, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.65 (s, 1H), 8.24 (d, 1H).

Schritt 2: 4-(4-Trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-ethyl-3-methylpyrazol

1.27 g (3.4 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-5-pyrazolyl-4-trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoat, 2 Tropfen Acetoncyanhydrin und 0.8 ml (5.8 mmol) NEt₃ wurden in 80 ml CH₃CN gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde vollständig eingeeengt, mit Wasser versetzt und mit 2 N HCl sauer gestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 4-(4-Trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-ethyl-3-methylpyrazol als gelbliches Öl.

Ausbeute: 1.22 g (96 % der Theorie)

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 1.45 (t, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.95 (s, 3H), 4.00 (q, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.58 (s, 1H).

2. Herstellung von 4-(4-Trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-ethyl-3-methyl-5-pyrazolyl-tosylat

0.37 g (1 mmol) 4-(4-Trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-5-hydroxy-1-ethyl-3-methylpyrazol und 0.20 g (1.1 mmol) p-Tos-Cl wurden in 20 ml CH₃CN gelöst. Dann wurden 0.26 g (1.8 mmol) Kaliumcarbonat hinzugefügt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Wasser verdünnt und mit Essigester extrahiert. Es wurde mit MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 4-(4-Trifluormethyl-2-methylsulfonylbenzoyl)-1-ethyl-3-methyl-5-pyrazolyltosylat als Wachs.

Ausbeute: 0.51 g (98 % der Theorie)

¹H-NMR: δ [CDCl₃] 1.90 (t, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 4.05 (q, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.45 (d, 1H), 7.75 (d, 2H), 8.05 (d, 1H), 8.40 (s, 1H).

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Beispiele wurden analog oben genannten Methoden hergestellt beziehungsweise sind analog oben genannten Methoden erhältlich.

Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

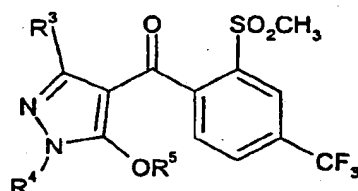
Bn = Benzyl Bz = Benzoyl Et = Ethyl Me = Methyl
Pr = Propyl Ph = Phenyl Tos = Tosyl Fp. = Festpunkt

Tabelle A: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

$R^1 = \text{Me}$

$R^2 = \text{CF}_3$

$n = 2$



Nr.	R^3	R^4	R^5	Physikalische Daten
1	Me	Et	H	$^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Herstellbeispiel 1
2	Me	Et	Tos	$^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Herstellbeispiel 2
3	Me	Et	Bz-CH ₂	
4	Me	Me	H	Fp. 202-204 °C
5	Me	Me	4-F-Bz-CH ₂	Öl
6	Me	Me	Ph-SO ₂	
7	Me	Me	Bz-CH ₂	Öl
8	Me	Me	4-NO ₂ -Bz-CH ₂	Öl
9	Me	Me	3-NO ₂ -Bz-CH ₂	Öl
10	Me	Me	Tos	Fp. 130-132 °C
11	Me	Me	n-Pr-SO ₂	Wachs
12	Me	Me	Bn	Fp. 179 °C
13	Me	Me	Me-SO ₂	Fp. 147 °C
14	Me	Me	2-NO ₂ -Bn	Fp. 146 °C
15	Me	Et	Me-SO ₂	Öl
16	Me	Et	Me-SO ₂	Öl
17	Me	Et	Bn	glasartig
18	Me	Et	4-F-Bz-CH ₂	

B. Formulierungsbeispiele**1. Stäubemittel**

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

2. Dispergierbares Pulver

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

3. Dispersionskonzentrat

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 6 Gew.-Teile Alkylphenolpolyglykoether (@Triton X 207), 3 Gew.-Teile Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teile paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

4. Emulgierbares Konzentrat

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

5. Wasserdispergierbares Granulat

Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man 75 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel(I),

- | | | |
|----|---|-----------------------------|
| 10 | " | ligninsulfonsaures Calcium, |
| 5 | " | Natriumlaurylsulfat, |
| 3 | " | Polyvinylalkohol und |

7 " Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I),

5	"	2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2	"	oleoymethyltaurinsaures Natrium,
1	"	Polyvinylalkohol,
17	"	Calciumcarbonat und
50	"	Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

C. Biologische Beispiele

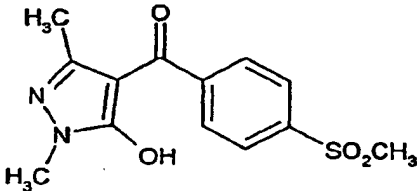
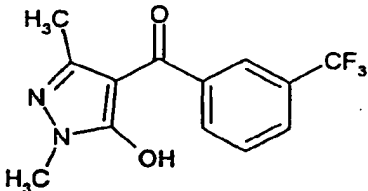
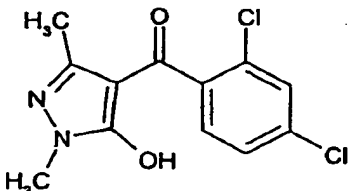
1. Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen im Nachauflauf

Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen werden in Papptöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Zwei bis drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstudium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in einer in den Tabellen 1 bis 5 angegebenen Dosierung auf die Oberfläche der grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Verbindungen im Vergleich zu Verbindungen, die im Stand der Technik offenbart sind, bonitiert. Wie die Ergebnisse der Vergleichstabellen 1 bis 4 zeigen, weisen die ausgewählten erfindungsgemäßen Verbindungen dabei eine bessere herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf als die im Stand der Technik offenbarten.

2. Kulturpflanzenverträglichkeit

In weiteren Versuchen im Gewächshaus werden Samen von Gerste und mono- und dikotyle Schädelpflanzen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen zwei bis drei echte Blätter entwickelt haben. Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und im Vergleich dazu mit den im Stand der Technik offenbarten erfolgt dann wie oben unter Punkt 1 beschrieben. Vier bis fünf Wochen nach der Applikation und Standzeit im Gewächshaus wird mittels optischer Bonitur festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen im Gegensatz zu den im Stand der Technik offenbarten Verbindungen die Kulturpflanze selbst bei höheren Wirkstoffdosierungen ungeschädigt lassen (s. Tabelle 5).

In den Vergleichsversuchen verwendete und im Stand der Technik offenbarte Verbindungen

Nr.	Struktur
S1	 <chem>Cc1nn(C)c(O)c1C(=O)c2ccc(S(=O)(=O)C)cc2</chem>
S2	 <chem>Cc1nn(C)c(O)c1C(=O)c2ccc(C(F)(F)F)cc2</chem>
S3	 <chem>Cc1nn(C)c(O)c1C(=O)c2cc(Cl)cc(Cl)c2</chem>

Die in folgenden Vergleichstabellen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

APSEV	Apera spica venti	CHEAL	Chenopodium album
LAMPU	Lamium purpureum	POLCO	Polygonum convolvulus
STEME	Stellaria media	VERHE	Veronica hederifolia
VERPE	Veronica persica	VIOTR	Viola tricolor
HORVS	Hordeum vulgare		

Vergleichstabelle 1

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Schädigung der Schädipflanzen in %		
		POLCO	VERHE	VIOTR
4 aus Tabelle A	200	90	90	80
S1	200	20	30	30

Vergleichstabelle 2

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Schädigung der Schädipflanzen in %		
		CHEAL	POLCO	STEME
10 aus Tabelle A	50	95	60	70
S2	50	0	10	10

Vergleichstabelle 3

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Schädigung der Schädipflanzen in %	
		CHEAL	STEME
4 aus Tabelle A	100	90	85
S2	100	0	10

Vergleichstabelle 4

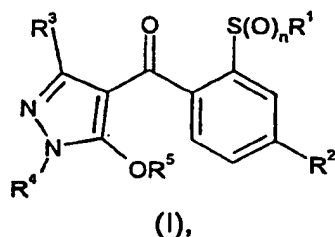
Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Schädigung der Schadpflanzen in %		
		LAMPU	VERHE	VERPE
8 aus Tabelle A	50	70	60	100
S3	50	20	10	10

Vergleichstabelle 5

Verbindung Nr.	Dosierung [g a.i./ha]	Schädigung der Nutzpflanzen in %	
		HORVS	
1 aus Tabelle A	200	0	
4 aus Tabelle A	200	0	
S2	200	20	
S3	200	20	

Patentansprüche:

1. Benzoylpyrazole der Formel (I) oder deren Salze



worin

R¹ Methyl oder Ethyl;

R² Trifluormethyl;

R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

R⁴ Methyl, Ethyl oder n-Propyl;

R⁵ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkylcarbonylmethyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl,

Phenylsulfonyl, Benzyl, Benzoylmethyl, durch Halogen ein- oder mehrfach substituiertes (C₁-C₃)-Alkylsulfonyl, durch Methyl oder Halogen einfach substituiertes Phenylsulfonyl, durch Halogen, Nitro oder Methoxy substituiertes Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Methyl oder Methoxy ein- oder mehrfach substituiertes Benzoylmethyl und

n 0, 1, oder 2 bedeuten.

2. Benzoylpyrazole nach Anspruch 1, worin

R¹ Methyl und

R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

3. Benzoylpyrazole nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin R⁴ Methyl oder Ethyl bedeutet.

4. Benzoylpyrazole nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R^5 Wasserstoff, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 4-Methylphenylsulfonyl, Benzyl, Benzoylmethyl, Nitrobenzoylmethyl oder 4-Fluorbenzoylmethyl bedeutet.
5. Benzoylpyrazole nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R^3 Methyl bedeutet.
6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Herbizide Mittel nach Anspruch 6 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.
8. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 6 oder 7 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschten Pflanzenwachstums appliziert.
9. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von herbiziden Mitteln nach Anspruch 6 oder 7 zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.
10. Verwendung nach Anspruch 9, worin die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.
11. Verwendung nach Anspruch 10, worin die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D231/20 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 203 428 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 3 December 1986 (1986-12-03) cited in the application Verbindung 379, Spalte 63, S.34 Ansprüche	1,6,8,9
X	DE 25 13 750 A (SANKYO CO) 9 October 1975 (1975-10-09) cited in the application Ansprüche	1,6,8,9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2001

Date of mailing of the international search report

18/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stix, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0203428 A	03-12-1986	JP 61257974 A	15-11-1986
		JP 1902599 C	08-02-1995
		JP 6025133 B	06-04-1994
		JP 62053971 A	09-03-1987
		AU 5735886 A	13-11-1986
		CA 1283116 A	16-04-1991
		US 4744815 A	17-05-1988
		ZA 8603496 A	28-01-1987
DE 2513750 A	09-10-1975	JP 1001829 C	19-06-1980
		JP 50126830 A	06-10-1975
		JP 54036648 B	10-11-1979
		AU 7934175 A	23-09-1976
		CA 1077944 A	20-05-1980
		CA 1069329 A	08-01-1980
		CA 1075030 A	08-04-1980
		ES 436124 A	16-04-1977
		ES 453375 A	16-11-1977
		ES 453376 A	01-06-1979
		FR 2274219 A	09-01-1976
		GB 1463473 A	02-02-1977
		IT 1041369 B	10-01-1980
		MY 22480 A	31-12-1980
		PH 13031 A	15-11-1979
		US 4414392 A	08-11-1983
		US 4301293 A	17-11-1981
		US 4508910 A	02-04-1985
		US 4063925 A	20-12-1977
		US 4687858 A	18-08-1987
		US 4146726 A	27-03-1979
		US 4261729 A	14-04-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03070

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D231/20 A01N43/56

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 203 428 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 3. Dezember 1986 (1986-12-03) in der Anmeldung erwähnt Verbindung 379, Spalte 63, S.34 Ansprüche	1,6,8,9
X	DE 25 13 750 A (SANKYO CO) 9. Oktober 1975 (1975-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1,6,8,9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stix, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03070

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0203428 A	03-12-1986	JP 61257974 A	15-11-1986
		JP 1902599 C	08-02-1995
		JP 6025133 B	06-04-1994
		JP 62053971 A	09-03-1987
		AU 5735886 A	13-11-1986
		CA 1283116 A	16-04-1991
		US 4744815 A	17-05-1988
		ZA 8603496 A	28-01-1987
DE 2513750 A	09-10-1975	JP 1001829 C	19-06-1980
		JP 50126830 A	06-10-1975
		JP 54036648 B	10-11-1979
		AU 7934175 A	23-09-1976
		CA 1077944 A	20-05-1980
		CA 1069329 A	08-01-1980
		CA 1075030 A	08-04-1980
		ES 436124 A	16-04-1977
		ES 453375 A	16-11-1977
		ES 453376 A	01-06-1979
		FR 2274219 A	09-01-1976
		GB 1463473 A	02-02-1977
		IT 1041369 B	10-01-1980
		MY 22480 A	31-12-1980
		PH 13031 A	15-11-1979
		US 4414392 A	08-11-1983
		US 4301293 A	17-11-1981
		US 4508910 A	02-04-1985
		US 4063925 A	20-12-1977
		US 4687858 A	18-08-1987
		US 4146726 A	27-03-1979
		US 4261729 A	14-04-1981